

**Über den Zusammenhang zwischen elastischen
Eigenschaften und der Bildung von
Intercalationskomplexen verschiedener
Wirtsgitter mit Schichtstruktur**

Manfred Wimmer

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0048

Über den Zusammenhang zwischen elastischen
Eigenschaften und der Bildung von
Intercalationskomplexen verschiedener Wirts-
gitter mit Schichtstruktur

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Manfred Wimmer
aus
München

München
1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiss
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Böhm

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1974

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden in der Zeit vom Herbst 1969 bis Herbst 1973 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Armin Weiss, danke ich für wertvolle Anregungen, sein förderndes Interesse sowie für die Großzügigkeit, mit der es mir erlaubt war, diese Arbeit durchzuführen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Inhaltsübersicht.....	7
2. Problemstellung.....	9
3. Grundlagen und Definitionen der linearen Elastizitätstheorie.....	11
4. Meßmethoden und Materialien.....	14
4.1 Apparatur zur Messung piezoelektrisch angeregter Eigenschwingungen von Kristallplättchen.....	15
4.2 Eichung mit Quarzkristallen.....	19
4.3 Versuche, Kaolinit direkt piezoelektrisch zu Eigenschwingungen anzuregen.....	20
4.4 Probleme bei der direkten Anregung von Kaolinit.....	22
4.5 Anregung der Eigenschwingung durch Ankopp- lung an einen schwingenden Quarzkeil.....	24
4.6 Untersuchte Verbindungen.....	27
4.6.1 Struktur des Kaolinit.....	27
4.6.2 Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate Vermiculit, Glimmer und Sprödglimmer.....	30
4.6.3 Struktur von Kalium-Niobat.....	32
4.7 Vorbereitung der Proben zu den Messungen	32
5. Ergebnisse.....	38
6. Fehlerbetrachtungen.....	41
7. Diskussion.....	43
7.1 Elastizitätsmodul c_{33} und Schichtladung.....	43
7.2 Elastizitätsmodul c_{33} und Bindungsenergie zwischen den Silicatschichten.....	46

7.2.1 Bestimmung von Bindungsenergien mit Hilfe des Moduls C_{33}	48
7.3 Zusammenhänge zwischen Intercalations- reaktionen und elastischen Verformungen der Schichten des Wirtsgitters.....	51
7.3.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Einlagerung von DMSO in Kaolinit....	54
8. Anhang.....	60
Literaturverzeichnis.....	64

1. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden die Elastizitätsmoduln der Schichtverbindungen Kaolinit (Kaolinit von Medellin, Kolumbien), Vermiculit (von Südafrika), homoionischer Ca- und Ba-Vermiculit, verschiedener Glimmer (Lepidolith, Zinnwaldit, muskovitähnlicher "Goeteborg-Glimmer", Muskovit, Xantophylit) und Kalium-Niobat in Richtung der jeweiligen Schichtnormalen bestimmt. Die Messungen wurden größtenteils an natürlichen "Einkristallen" dieser Minerale vorgenommen. Die Kristalle waren teilweise stark gestört; besonders im Falle von Kaolinit bereitete es erhebliche Schwierigkeiten, zur Untersuchung geeignete Kristalle zu bekommen.

Die Kristalle wurden durch Spalten bzw. Schleifen in die zur Messung geeignete Form gebracht. Ihre Dicke betrug dann zwischen 0,2 und 0,8 mm, ihre nach Möglichkeit kreisförmige oder rechteckige Oberfläche ca. $0,5 - 3 \text{ cm}^2$.

Die Elastizitätsmoduln der Kristalle ließen sich aus ihren mechanischen Eigenschwingungen in Richtung der Schichtnormalen berechnen. Die Eigenschwingungen wurden durch einen piezoelektrisch angetriebenen Quarzkeil, auf den die Kristallplättchen gekittet waren, angeregt. Zum Nachweis, daß die Probe in Resonanz mit dem Quarzkristall schwingt, diente das Auftreten von optischen Interferenzerscheinungen, wenn monochromatisches Licht das von der schwingenden Probe erzeugte Ultraschallfeld durchsetzte.

Versuche, den nicht centrosymmetrischen Kaolinit mit Hilfe von elektrischen Wellen piezoelektrisch anzuregen,

brachten keine brauchbaren Ergebnisse. Im Bereich der Eigenfrequenz war lediglich eine gewisse Energieabsorption zu beobachten. Mögliche Gründe für das Nichtauftreten von direkt angeregten Eigenschwingungen können die zu große Fehlordnung der Kristalle, "Schichtumkehr" in den Kristallen, oder zu starke Dämpfung der Eigenschwingungen infolge Mosaikstruktur der Kristalle sein.

Für den Young'schen Modul senkrecht zur Schichtrichtung, der bei der Geometrie der Plättchen weitgehend identisch mit dem Modul c_{33} in der üblichen Matrixschreibweise ist, ergaben sich Werte im Bereich von ca. $1,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ für Kaolinit bis etwa $8,9 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ für Kalium-Niobat.

Die Messungen zeigten weitgehende Proportionalität zwischen Schichtladung und Elastizität bei gleichartigen Kristallen, aber auch relativ große Unterschiede der Elastizitätsmoduln für Mg-, Ca- und Ba-Vermiculit, obwohl hier die Schichtladung gleich blieb. Deshalb wurde die berechnete elektrostatische Wechselwirkung (1) zwischen den Schichten ($\approx$ Bindungsenergie) mit dem Elastizitätsmodul c_{33} in Beziehung gesetzt. Beide Größen sind einander proportional.

Die gemessenen Elastizitätsmoduln wurden außerdem in Beziehung zur Kinetik der Bildung von Intercalationskomplexen der untersuchten Schichtverbindungen gesetzt. Die Einlagerungsfront wurde mit einer Stufenversetzung verglichen. Durch Anwendung der anisotropen Elastizitätstheorie wurde die Energie der elastischen Deformation einer Reaktionsfront berechnet. Die ermittelten Werte stimmen gut mit den experimentiell bestimmten Aktivierungsenergien der Intercalationsreaktion überein. Die Abschätzung zeigt außerdem, daß die elastische Verformungsenergie pro Mol Kaolinit für große Kristalle kleiner ist als für kleine. Dies stimmt mit experimentiellen Beobachtungen überein (2,3).

2. Problemstellung

Bei der Herstellung von Intercalationskomplexen aus Wirtsgittern mit typischer Schichtstruktur, wie z.B. Kaolinit, Graphit oder Disulfiden von Übergangsmetallen, lassen sich am makroskopischen Einkristall starke Verbiegungen des Wirtsgitters beobachten. Diese Verbiegungen liegen meistens im Bereich elastischer Deformationen, denn nach dem Durchzug der Reaktionsfront zeigen sich die Schichten wieder planparallel und ungestört. In einigen wenigen Fällen wird bei solchen Reaktionen die Elastizitätsgrenze überschritten, was zu bleibenden Deformationen oder schließlich sogar zum Aufbrechen des Einkristalls in ein polykristallines Gefüge führt. Ein Beispiel für den zuletzt genannten Fall ist der Ionenaustausch von Kalium-Ionen in einen hydratisierten Mg- oder Ca-Vermiculit. Die Wiederholung der Austauschexperimente führt in diesem Falle nicht zu reproduzierbaren Werten. Solange die Verbiegung der Schichten im elastischen Bereich bleibt, unterscheidet sich die Reaktion am jungfräulichen Kristall zwar auch von den Ergebnissen im zweiten Experiment; im zweiten und allen weiteren Experimenten sind die Resultate kinetischer Messungen jedoch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen reproduzierbar. Damit liegt der Schluß nahe, daß für eine eingehendere Diskussion solcher Intercalationsreaktionen das elastische Verhalten des Wirtsgitters berücksichtigt werden muß.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, an einigen besonders reaktionsfähigen Wirtsgittern mit Schichtstruktur den Elastizitätsmodul c_{33} zu messen und nach Zusammenhängen mit der chemischen Reaktivität zu suchen.

Leider gibt es gerade von den bisher untersuchten Wirtsgittern mit hoher Reaktivität keine guten Einkristalle mit ausreichender Größe. Von Wirtsgittern, die gute Einkristalle ausbilden, existieren andererseits noch zu wenige Untersuchungen über ihre Reaktivität. Es war daher nötig, mit relativ schlechten Kristallen zu arbeiten, was zwangsläufig auf Kosten der Meßgenauigkeit gehen mußte. Trotz dieser von vorneherein bekannten Einschränkungen schien es lohnend, diese Untersuchungen durchzuführen, weil hinsichtlich der Reaktivität verschiedener Schichtverbindungen Beobachtungen sichergestellt sind, die scheinbar allen bisherigen Erfahrungen über Reaktionen fester Stoffe widersprechen.

1. Bei vielen Wirtsgittern reagieren große Kristalle rascher zu Intercalationskomplexen als kleine. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht in vielen Fällen mit steigender Teilchengröße (Durchmesser $0,1 - 10 \mu\text{m}$) über ein Maximum.
2. Stark fehlgeordnete Kristalle reagieren langsamer als wenig gestörte Kristalle.

Die zur Untersuchung geeigneten natürlichen Kristalle sind infolge ihrer Schichtstruktur stark anisotrop und haben im allgemeinen eine relativ niedere Kristallsymmetrie. Ihr elastisches Verhalten ist weit komplizierter als das von isotropen Medien. Es ist deshalb nötig, die bei elastischen Verzerrungen tatsächlich auftretenden Moduln mit Hilfe der Elastizitätstheorie zu ermitteln.

3. Grundlagen und Definitionen der linearen Elastizitätstheorie

Ausgangspunkt bei der Betrachtung des elastischen Verhaltens eines Festkörpers ist das Hooke'sche Gesetz, das in seiner einfachen skalaren Form

$$T = c \cdot S$$

lautet. Es bedeutet, daß die Deformation S eines Körpers proportional zur erzeugenden Spannung T ist. Der Proportionalitätsfaktor c ist der sog. Elastizitätsmodul. Bei einem anisotropen Kristall sind die auftretenden Verzerungen richtungsabhängig. Daraus ergibt sich die allgemeine tensorielle Fassung des Hooke'schen Gesetzes

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}, \\ i, j, k, l = 1, 2, 3;$$

wobei T_{ij} Spannungen, ($i=j$ Normal-, $i \neq j$ Scherspannungen) und S_{kl} Deformationen sind.

Es gilt hier und im weiteren die Summenkonvention, daß über gleiche Indices summiert wird.

Dieses Gleichungssystem läßt sich vereinfachen, da die folgenden Bedingungen gelten (4)

$$T_{ij} = T_{ji} \quad \text{und} \quad c_{ijkl} = c_{klij}$$

Geht man von der Tensorschreibweise ab und setzt statt $T_{11}, T_{22}, T_{33}, T_{23}, T_{12}, T_{31} \longrightarrow T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ (allgemein für $T_{ij} \longrightarrow T_q$), für S_{kl} allgemein S_r und c_{qr} analog für c_{ijkl} , so lautet das allgemeine Hooke'sche Gesetz

$$T_q = c_{qr} S_r \quad (1)$$

$$q, r = 1 \dots 6$$

Daraus ergibt sich mit der Voraussetzung $c_{qr} = c_{rq}$, daß im allgemeinsten Fall 21 unabhängige Module existieren. Das Gleichungssystem (1) zeigt, daß jede Normal- oder Scherspannung bis zu 3 Normaldeformationen und 3 Torsionen erzeugen kann. Wieviele davon tatsächlich auftreten, wenn eine oder mehrere dieser Kräfte auf einen Kristall wirken, hängt von der Symmetrie des Kristalls und der Richtung der Kraft in Bezug auf die Kristallachsen ab.

Betrachtet man alle möglichen Normal- bzw. Scherspannungen bei einem triklinen Kristall so zeigt sich, daß alle 21 Moduln existieren. Bei zunehmender Kristallsymmetrie erniedrigt sich ihre Zahl mit der steigenden Zahl von Symmetrieelementen, da immer mehr Moduln gleich werden bzw. verschwinden. Für einen Kristall, der dem monoklinen System angehört, hat man z.B. 13 unabhängige Moduln, bei einem kubischen Kristall oder isotropen Festkörper nur noch 3 verschiedene.

Die für die Messungen benützten Schichtverbindungen kristallisieren pseudo-hexagonal (Kap. 4.6). Vernachlässigt man die geringen Abweichungen von der hexagonalen Symmetrie, so sind nur noch 5 unabhängige Elastizitätsmoduln zu berücksichtigen. Für das hexagonale Kristallsystem ergibt nämlich Gleichung (1) ausgeschrieben folgendes Modulnschema

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 (c_{11} - c_{12}) \end{array}$$

Von diesen 5 Moduln interessiert im Zusammenhang mit dieser Arbeit vor allem der Modul c_{33} , da er der Proportionalitätsfaktor zwischen einer Kraft in Richtung der kristallographischen c-Achse, d.h. der Schichtnormalen und einer Dehnung bzw. Stauchung in der gleichen Richtung ist. Die Existenz des Moduls c_{13} zeigt, daß damit auch eine Querkontraktion in Schichtrichtung verbunden ist, jedoch keine Scherung.

Im allgemeinen ist es nötig, z.B. an verschiedenen orientierten Kristallschnitten, sovieler unabhängige Messungen durchzuführen, wie unbekannte c_{qr} auftreten. Bei plättchenförmigen Proben kann für ein genügend großes (im Idealfall gegen ∞ gehendes) Verhältnis von Oberfläche zu Dicke des Plättchens, der Einfluß der Deformation in Schichtrichtung vernachlässigt werden (5), so daß man den Modul c_{33} in diesem Fall trotz der Existenz von c_{13} mit nur einer Messung hinreichend genau bestimmen kann. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Plättchen wie im vorliegenden Fall zu homogenen Dickenschwingungen in Richtung der Schichtnormalen angeregt werden und daraus c_{33} bestimmt wird. Testmessungen an Quarzplättchen mit einer ähnlichen Geometrie wie die zu untersuchenden Schichtkristalle zeigten, daß der tatsächlich gemessene sog. Young'sche Modul, der sich aus den Moduln c_{13} und c_{33} zusammensetzt, relativ genau mit c_{33} übereinstimmt.

4. Meßmethoden und Materialien

Als die vorliegende Arbeit begonnen wurde, war nur Kaolinit und Graphit als Wirtsgitter systematisch untersucht (6). Deshalb sollten sich die Messungen des Moduls c_{33} ursprünglich auf Kaolinit beschränken. Infolge seines unsymmetrischen Schichtaufbaues ist Kaolinit sehr stark polar und zwar mit der kristallographischen c-Achse (senkrecht zu den Schichten) als polarer Achse. Es wurde deshalb angenommen, daß ein Einkristallplättchen von Kaolinit infolge des reziproken piezoelektrischen Effektes durch ein elektrisches Wechselfeld zu Dickenschwingungen angeregt werden könnte.

Aus der Frequenz der elastischen Eigenschwingung und der Plättchendicke läßt sich dann mit Hilfe der Gleichung

$$\nu = \frac{n}{2d} \sqrt{\frac{q}{\rho}}$$

- ν : Eigenfrequenz
- n : Ordnung der Eigenschwingung
- d : Plättchendicke
- q : Young'scher Modul
(in unserem Fall = c_{33})
- ρ : Spezifisches Gewicht der
untersuchten Substanz

der gewünschte Modul c_{33} berechnen.

Es sollte also eine experimentelle Anordnung gefunden werden, die es gestattete die Kristalle piezoelektrisch zu Eigenschwingungen anzuregen und das Auftreten dieser Eigenschwingungen zu registrieren.

4.1. Apparatur zur Messung piezoelektrisch angeregter Eigenschwingungen von Kristallplättchen

Die Anregung von elastischen Eigenschwingungen in piezoelektrischen Materialien sollte prinzipiell keine großen Schwierigkeiten bereiten.

Die plättchenförmigen Proben werden dazu im Hochvakuum (ca. 10^{-4} Torr) an den Oberflächen mit einer dünnen Goldschicht bedampft (500-1000 Å) und über mit Leitsilber aufge kittete Kontaktfahnen mit der HF-Quelle verbunden. Die elektrischen Schwingungen werden im Kristall in mechanische Schwingungen umgewandelt.

Es bleibt dann das Problem, die jeweilige Eigenfrequenz des Plättchens zu suchen. Dazu wird der von Debye und Sears (7) entdeckte Effekt benutzt, daß ein Ultraschallfeld in einer Flüssigkeit für senkrecht dazu durchgestrahltes Licht als optisches Beugungsgitter wirkt. Die Intensität und Anzahl der auftretenden Beugungsstreifen hängt von der Intensität des Ultraschallfeldes in der Flüssigkeit ab. Man taucht deshalb die Probe in eine Flüssigkeit und wenn die Senderfrequenz mit einer mechanischen Eigenfrequenz der Probe übereinstimmt, erreicht die Energieabstrahlung von der Probe in die Flüssigkeit ein Maximum. Dann zeigt auch das beobachtete Beugungsbild die größte Intensität. Das Auftreten eines derartigen Intensitätsmaximums ist also ein Zeichen dafür, daß die Probe in Resonanz mit der Anregungsfrequenz schwingt.

Dieses Meßprinzip wurde in der für die Untersuchungen benützten Apparatur angewandt. Das Blockschaltbild der schließlich gewählten experimentellen Anordnung zeigt Abb.1. Ein Sender in Verbindung mit einem Breitband-HF-Verstärker lieferte im Intervall von 10 kHz bis 10 MHz eine Ausgangsspannung bis ca. 600 V_{ss} aus ca. 1,5 V Senderspannung. Dieser breite Verstärkungsbereich von mehr als 10 Oktaven war in 11 Teilbereiche eingeteilt, die

jeweils kontinuierlich regelbar waren. Die exakte Abstimmung des Verstärkers auf die jeweilige Senderfrequenz ließ sich über einen Ausgang der parallel zum eigentlichen Verstärkerausgang lag, überwachen. Er steuerte einen Oszillographen an, auf dessen Leuchtschirm das Ausgangssignal etwa im Verhältnis 1:50 verkleinert sichtbar war. Das erlaubte eine Kontrolle sowohl bezüglich der Form der abgegebenen Wechselspannung als auch ihrer Amplitude.

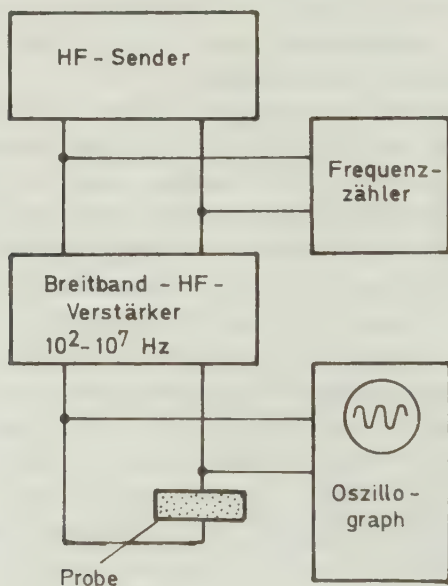


Abb.1) Blockschaltbild der HF-Apparatur zur Anregung und Überwachung der Schwingungen der piezoelektrisch angeregten Probe

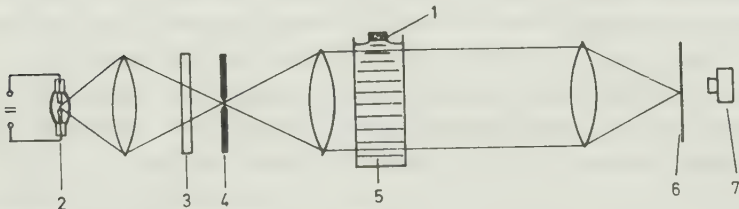
Die Ausgangsspannung des Verstärkers hing von der angelegten Frequenz ab. Abb. 2 zeigt den mit einem Röhrenvoltmeter gemessenen Frequenzgang im Bereich von 300 - 10000 kHz (ohne Belastung).



Abb.2) Frequenzgang des Verstärkers Isomet MD 10 von 300 - 10000 kHz (fünf Meßbereiche)

Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, soweit als möglich abgeschirmte, geerdete Kabel zur HF-Übertragung zu verwenden.

Der schematische Aufbau des optischen Teiles der Apparatur, der dem Nachweis der Eigenschwingungen diente wird in Abb.3 dargestellt.



1 Probe - 2 Quecksilberdampf Lampe - 3 Monochromator (Interferenzfilter) - 4 Spalt - 5 Meßzelle mit Tetrachlorkohlenstoff - 6 Halbdurchlässiger Schirm - 7 Kamera

Abb.3) Versuchsaufbau zur Messung der elastischen Konstanten (optischer Teil)

Das von einer Höchstdruck-Quecksilberdampfampe⁺ mit extrem kleiner Leuchtfläche (0,25 x 0,25 mm) und einem vorgeschalteten Interferenzfilter ausgehende monochromatische Licht der Wellenlänge 546 nm, wurde mittels Kondensor, verstellbarem Spalt und Kollimatorlinse parallel gemacht und durch die Meßzelle mit dem von oben eintauchenden Kristall gestrahlt. Die entstehenden Interferenzstreifen wurden mit einer Teleskoplinse auf einen halbdurchlässigen Schirm abgebildet. An seiner Rückseite konnten sie mit einer einäugigen Spiegelreflexkamera photographiert werden.

Auftretende Beugungsfiguren lassen sich umso leichter beobachten, je weiter die einzelnen Streifen auseinander liegen. Der Abstand d_k des k-ten Beugungsbildes vom Zentralbild berechnet sich nach der Gleichung

$$d_k = \frac{k \cdot A \cdot \lambda}{\Lambda}$$

k = Ordnung der Interferenz

A = Abstand Meßzelle - Schirm

λ = Lichtwellenlänge

Λ = Schallwellenlänge in der Flüssigkeit

Der Abstand A und die Lichtwellenlänge λ werden möglichst große gewählt. Die Schallwellenlänge ist der Dichte der Flüssigkeit, in der sich der Schall ausbreitet, umgekehrt proportional. Um den Streifenabstand groß zu machen, ist es also vorteilhaft, eine möglichst schwere Übertragungsflüssigkeit zu benutzen. Sie sollte aus unpolaren Molekeln bestehen, damit dielektrische Verluste in der Flüssigkeit vermieden werden und sie sollte sich außerdem unter intensiver Lichteinwirkung nicht zersetzen.

Da Kohlenstofftetrachlorid diesen Anforderungen am besten genügt, wurde es als Kopplungsflüssigkeit gewählt; wegen seiner toxischen Wirkung in Verbindung mit seiner Leichtflüchtigkeit waren allerdings einige Vorsichtsmaßnahmen nötig.

Die Ultraschallabstrahlung eines schwingenden Kristallplättchens in eine Flüssigkeit ist am stärksten, wenn nur eine Plättchenseite in Kontakt mit der Flüssigkeit, die andere aber gegen Luft schwingt (8). Dann wird praktisch die gesamte im Resonanzfall zur Verfügung stehende Schallenergie in die Flüssigkeit abgegeben, da der Schallübergang von einem festen Körper in Luft wesentlich schlechter ist als in eine Flüssigkeit. Deshalb wurde eine in der Höhe verstellbare Kristallhalterung verwendet, die auf die Meßzelle mit dem Tetrachlorkohlenstoff aufgesetzt wurde, und so in der Höhe verschoben werden konnte, daß die obige Forderung erfüllt war.

4.2. Eichung mit Quarzkristallen

Nachdem die Anlage komplett auf eine optische Bank montiert und justiert war, wurden die ersten Testmessungen durchgeführt. Als Probekristalle dienten dabei X-geschnittene Quarzplättchen, die ein ähnliches Verhältnis Oberfläche zu Dicke hatten, wie die später zu messenden Kaolinitkristalle. Die senkrecht zur polaren Achse geschnittenen Quarze führen reine Dickenschwingungen aus, wie es auch von Kaolinit erwartet wurde.

Eine Meßreihe lief dabei so ab, daß man mit dem Kristall, der wie oben beschrieben justiert war, den gesamten zur Verfügung stehenden Frequenzbereich (ca. 10-10000 kHz) abfuhr und auf dem Schirm die auftretenden Interferenzen beobachtete bzw. photographierte.

Neben den Interferenzerscheinungen wurde als Nachweis für das Auftreten von Eigenschwingungen noch die Ausgangsspannung des Verstärkers aufgezeichnet, die im Resonanzfall ein Minimum durchlaufen sollte. Die Versuche mit

den Quarzplättchen ergaben, daß bei den hier auftretenden sehr scharfen Resonanzen die Spannung von ca. 400 V_{ss} bis auf einige zehn Volt abfiel, so daß auch bei einer relativ breiten Resonanz noch ein Abfallen der Spannung erkennbar sein sollte.

Es zeigte sich auch, daß bei Plättchendicken unter ca. 3-4 mm gute Interferenzen zu sehen waren und auch bei dünneren Kristallen meist nur die Grundschiwingung auftrat. Es wurden Beugungsstreifen bis zur etwa 6. Ordnung beobachtet.

Der aus den gemessenen Eigenfrequenzen berechnete Elastizitätsmodul c_{11} von Quarz stimmt gut mit dem Tabellenwert (9) überein (Fehler ca. 1 %).

Die Ergebnisse dieser ersten Messungen zeigten neben der Funktionsfähigkeit der Apparatur auch, daß die in Kap.3 gemachte Annahme gerechtfertigt ist, daß bei der vorhandenen Plättchengometrie der Modul c_{11} (bzw. c_{33}) senkrecht zur Plättchenoberfläche direkt gemessen werden kann.

4.3. Versuche, Kaolinit direkt piezoelektrisch zu Eigenschwingungen anzuregen

Als die Apparatur mit den Quarzkristallen einwandfrei reproduzierbare Ergebnisse lieferte, sollten die Untersuchungen an Kaolinit fortgesetzt werden. Leider sind gerade Einkristalle von Kaolinit in der zur Messung benötigten Größe von mindestens 6 x 6 x 0,2 mm sehr selten (7) und meist stark gestört. Abb.4 zeigt einige der untersuchten Kaolinitkristalle im Rohzustand.

Es ergaben sich deshalb auch von Anfang an erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

Die Kaolinitkristalle sind an den Oberflächen praktisch

immer von kleinen Spalten und Rissen senkrecht zur Schichtebene durchsetzt.

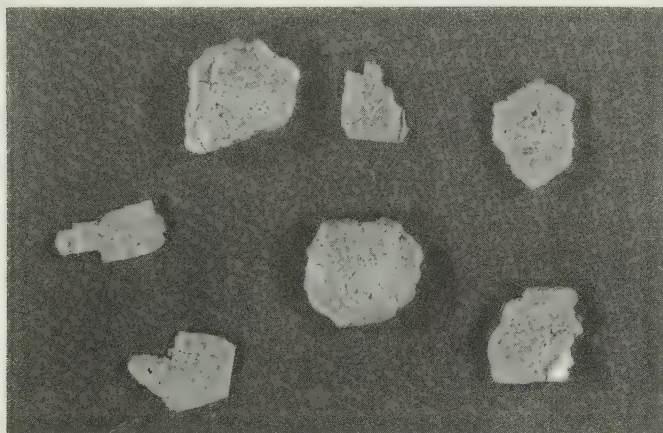


Abb.4) Kaolinit-"Einkristalle"

Diese Risse beeinflussen zwar die Frequenz einer eventuell auftretenden Dickenschwingung nicht, wohl aber geben sie oft Anlaß zu Spannungsdurchschlägen zwischen den beiden mit Gold bedampften Plättchenoberflächen, die teilweise bis zur Zerstörung des Kristalls, immer jedoch zum Zusammenbrechen der Verstärkerspannung führten.

Bei guten Kristallen, an die die volle Verstärkerspannung angelegt werden konnte, führt die Erwärmung des Kristalls während der Messung und möglicherweise auch der "Pumpeffekt" des schwingenden Kristalls, sehr schnell zu kräftiger Schlierenbildung, die die Beobachtung stark erschwerte, da auf dem Beobachtungsschirm kein scharfes Bild mehr zu sehen war.

4.4. Probleme bei der direkten Anregung von Kaolinit

Die einzelnen Kaolinitkristalle wurden, soweit sie es zuließen, im Bereich von ca. 50-10000 kHz untersucht. Es gelang nicht, Interferenzerscheinungen nachzuweisen, lediglich in der Frequenz-Spannungskurve des Verstärkers zeigten sich einige flache, breite Absenkungen, die bei Leerversuchen ohne Probe nicht auftraten, aber sie ließen sich bestenfalls als Hinweis deuten, daß irgendwelche Schwingungen im Kristall auftraten. Eine nur einigermaßen genaue Festlegung einer Resonanzfrequenz war damit jedoch nicht möglich. Interferenzen ließen sich in reproduzierbarer Weise nicht beobachten.

Dieses Ergebnis kann auf verschiedene Arten gedeutet werden. Einmal ist klar, daß die doch recht gestörten und nur sehr schlecht bearbeitbaren natürlichen Kaolinite keine so sauberen Interferenzen liefern wie etwa ein synthetisch hergestellter Quarzeinkristall, auch wenn sie vom Aufbau her wesentlich piezoaktiver sein sollten. Andererseits zeigen die in Kap.4.6.1 beschriebenen Untersuchungen der Kaoliniteinkristalle und ganz besonders die Ergebnisse bei indirekter Anregung, daß die Kristalle auch über größere Bereiche eine weitgehend einkristalline Struktur haben. Zumindest die besten Exemplare sollten deshalb wenigstens schwache Interferenzen erzeugen können.

Eine einfache Erklärung für das Fehlen von Interferenzen wäre, daß die Schichten in einem Makrokaolinitkristall nicht alle eine annähernd gleiche Orientierung haben, sondern daß ein derartiger Kristall aus verschiedenen Schichtpaketen mit jeweils antiparalleler polarer Achse besteht. Die Dickenschwingungen von piezoelektrisch angeregten derartigen Schichtpaketen kompensieren sich dann im Inneren des Kristalles. Nach aussen treten keine

Schwingungen auf, obwohl, wie das Absinken der Verstärkerspannung zeigt, elektrische Energie verbraucht wird. Da sie jedoch weitgehend in Wärme umgesetzt wird, kommt dadurch die beobachtete starke Schlierenbildung zustande. Die sehr unregelmäßig auftretenden und wenig ausgeprägten Minima im Frequenz-Spannungsverlauf des Verstärkers bei verschiedenen Kaolinitkristallen könnten dadurch erklärt werden, daß jeweils nur einige der verschieden dicken Schichtpakete in Resonanz mit der Anregungsfrequenz schwingen.

Für die Annahme einer "Schichtumkehrung" in Makrokristallen von Kaolinit spricht auch die Existenz größerer, relativ ebener Einkristalle, da bei idealer Stapelung der Schichten solche Kristalle gekrümmt sein sollten bzw. in den vorliegenden Größen gar nicht auftreten könnten.

Eine andere Möglichkeit zu erklären, warum bei piezoelektrischer Anregung von Kaolin keine Interferenzen zu beobachten sind, ist die, daß die Kristalle eine gewisse Mosaikstruktur aufweisen. Die polaren Achsen der einzelnen Bereiche sind möglicherweise auch hier teilweise um ca. 180° gegeneinander gedreht. Die Teilbereiche führen dann zwar Eigenschwingungen aus, die jedoch durch die Koppelung an entgegengesetzt bzw. gar nicht schwingende Bereiche so stark gedämpft sind, daß die Intensität nicht ausreicht, sichtbare Beugungserscheinungen in der Kopplungsflüssigkeit zu erzeugen.

Es zeigte sich also, daß die zuerst ausgewählte Meßmethode nicht für die Untersuchung von Kaolinit geeignet war, da keine Beugungsbilder beobachtet werden konnten und ein Maximum der Energieaufnahme des schwingenden Kristalls nur sehr ungenau und mäßig reproduzierbar festzulegen war.

4.5. Anregung der Eigenschwingung durch Ankopplung an einen schwingenden Quarzkeil

Während der Durchführung dieser ersten Experimente wurden eine Reihe weiterer reaktionsfähiger Wirtsgitter entdeckt, so daß die Möglichkeit gegeben war, die Untersuchungen auf diese Substanzen auszudehnen.

Leider zeigte sich, daß alle diese neuen Wirtsgitter Centrosymmetrie aufwiesen, also nicht piezoelektrisch anzuregen waren. Die oben beschriebene Apparatur war deshalb nicht direkt anwendbar. Eine übliche Methode, die Eigenschwingungen nicht piezoaktiver Substanzen anzuregen, ist die Kopplung z.B. an einen schwingenden Quarzkristall. Da jedoch nicht einmal die ungefähre Lage der Eigenfrequenzen der verschiedenen Substanzen bekannt war, war es nötig eine kontinuierlich regelbare Ultraschallquelle zu finden, mit deren Hilfe die Probekristalle zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden konnten, deren Intensitätsmaximum einer Eigenschwingung entspricht.

Es wurde schließlich ein Versuchsaufbau gewählt, der weitgehend dem von Bhagavantam und Bhimasenachar (10) gilt. Der Trick bei diesem Verfahren ist die Anregung der Ultraschallschwingungen durch einen keilförmigen Quarzkristall. Er ist so geschnitten, daß seine polare Achse senkrecht auf einer der Keilflächen steht (X-Schnitt). Diese Anordnung erlaubt es, mit einem Kristall in den verschiedenen Dicken des Keiles entsprechendes Spektrum von Schwingungen anzuregen.

Auf diesen Quarzkeil wird die Probe aufge kittet. Die im Quarz piezoelektrisch angeregten Ultraschallwellen durchsetzen den Probekristall und können, genau wie oben bei direkter Anregung, optisch nachgewiesen werden, wenn man die Probe in eine Flüssigkeit taucht. Auch hier erreicht

die Energieübertragung vom Quarz über die Probe in die Flüssigkeit und damit die Intensität der erzeugten Interferenzen ein Maximum, wenn die im Quarzkeil gerade angeregte Frequenz mit einer Eigenfrequenz der Probe übereinstimmt.

Versuche zeigten, daß durch Aufkitten mit Hilfe eines relativ zähen Fettes die beste Energieübertragung vom Quarz auf den Probekristall erzielt wurde und ein leichtes Wiederabnehmen der Probe vom Keil gewährleistet war.

Der Quarzkeil wurde, wie bereits gesagt, piezoelektrisch mit Hilfe der oben beschriebenen elektronischen Anlage angetrieben. Seine beiden Keilflächen waren wieder im Hochvakuum mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Die eine Seite war im Betrieb geerdet, die andere über eine federnde Elektrode, die gleichzeitig zur Fixierung des Kristalls an der Halterung diente, mit der HF-Quelle verbunden. Für die Messungen standen fünf verschiedene Quarzkeile zur Verfügung und zwar in den Dicken 20-13,5 mm; 14-6 mm; 6-3,5 mm; 4-1,2 mm und 1,25-0,6 mm. Das ergab einen Frequenzbereich von ca. 100-6000 kHz. Die Quarzkeile hatten alle die gleiche Grundfläche von ca. 1 x 3 cm. Die früher verwendete, auf die Meßzelle aufgesetzte Kristallhalterung mußte etwas umgebaut werden und hatte schließlich die in Abb.5 gezeigte Form. Sie konnte mit Hilfe der in der Abbildung gut sichtbaren Justierschrauben soweit gesenkt werden, daß Quarz und Probe in die Flüssigkeit tauchten. Dann wurde die Halterung angehoben, bis nur noch die Probe infolge von Adhäsion mit der Flüssigkeit Kontakt hatte. Die Probenunterkante befand sich dann ca. 1-2 mm über dem umgebenden Flüssigkeitsspiegel.

Es war wichtig, daß tatsächlich nur der zu untersuchende Kristall und nicht auch der anregende Quarzkeil in die Flüssigkeit tauchte, da sonst praktisch über den ganzen Schwingungsbereich des Kristalls Interferenzen - wenn

auch teilweise sehr schwach - auftraten.

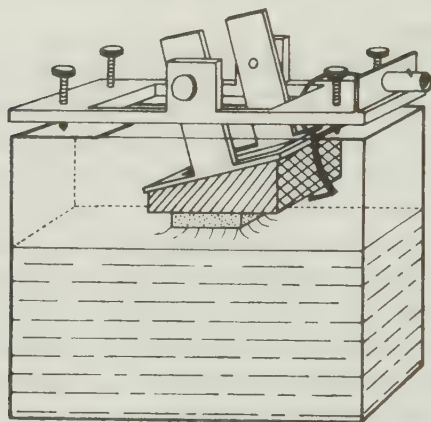


Abb.5) Meßzelle mit aufgesetzter Kristallhalterung

Als Übertragungsflüssigkeit wurde wieder Tetrachlorkohlenstoff benutzt. Zur Messung wurde die Probe in die oben beschriebene Lage gebracht und dann der jeweilige Keil kontinuierlich mit den seinen verschiedenen Dicken entsprechenden Frequenzen angeregt. Bei kleinen Kristallen konnte in zwei oder drei verschiedenen Positionen der Probe auf der Keilfläche gemessen werden. Falls im ganzen Frequenzbereich keine Interferenzen auftreten, sollte versucht werden, durch Abschleifen der Probe zu erreichen, daß die Eigenfrequenz ihrer Dickenschwingung in den Meßbereich fiel.

4.6. Untersuchte Verbindungen

Die untersuchten Substanzen waren natürliche Einkristalle von Schichtsilicaten sowie synthetisch hergestelltes Kaliumniobat. Bei den Schichtsilicaten handelte es sich um die Minerale Kaolinit, die glimmerähnlichen Mg-, Ca- und Ba-Vermiculite, die Glimmer Lepidolith, Zinnwaldit, Phlogopit, "Goeteborg-Glimmer" und Muscovit sowie den Sprödglimmer Xantophylit.

Das Hauptgewicht der Untersuchung wurde auf Kaolinit gelegt, da ein wesentlicher Gesichtspunkt der Arbeit ja die Deutung von Intercalationsreaktionen, insbesondere an Kaolinit war.

In ähnlicher Weise wie Kaolinit hatten auch die anderen Schichtsilicate, die untersucht wurden, die Nachteile von natürlich gewachsenen Kristallen. Auch sie konnten nur bei einer relativ großzügigen Betrachtung als Einkristalle bezeichnet werden. Da jedoch sowohl Kaolinit wie auch die meisten der anderen gemessenen Substanzen bislang nicht in entsprechenden Größen synthetisiert werden können, war es nötig, die Messungen an diesen natürlich gewachsenen Kristallen durchzuführen, was die Untersuchungen wesentlich erschwerte und die Meßgenauigkeit herabsetzte. Von Kaliumniobat standen sehr schöne, glasklare Plättchen zur Verfügung, die im Hause hergestellt wurden.

4.6.1 Struktur des Kaolinit

Das Tonmineral Kaolinit ist aus ebenen Silicat-Schichten aufgebaut, die sich aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht zusammensetzen. Im Zentrum der eckenverknüpften O^{2-} -Tetraeder sitzt jeweils ein Si^{4+} -Ion, die freie Spitze

des Tetraeders weist zur Oktaederschicht in der auf je 3 Oktaederlücken statistisch verteilt 2 Al^{3+} sitzen. Die Oktaeder werden aus den Sauerstoffionen an den Tetraederspitzen sowie zusätzlichen OH^- gebildet.

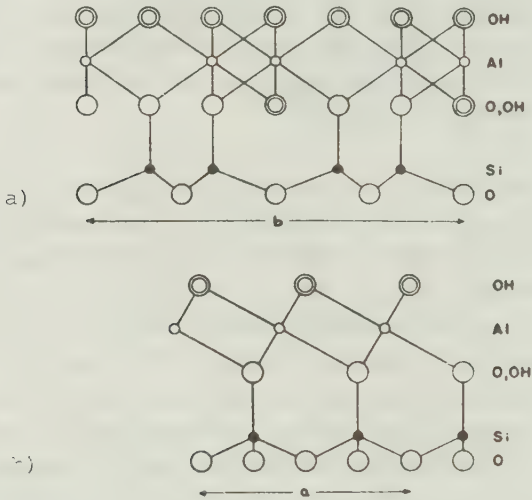


Abb.6) Idealisierte Kaolinitstruktur
a) Ansicht senkrecht zur b-Achse
b) Ansicht senkrecht zur a-Achse

Aus diesem in Abb.6 gezeigten idealisierten Aufbau ergibt sich die Formel $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ pro Einheitszelle. Die ungeladenen, polaren Schichten werden durch Wasserstoffbrücken- und van der Waals-Bindungen sowie durch Dipol-Dipolwechselwirkung (11) aneinander gebunden. Im Idealfall haben die Schichten alle die gleiche Orientierung, jedoch kommt möglicherweise bei realen Kristallen eine Schichtumkehr vor, daß sich also 2 Tetraeder- bzw. Oktaederschichten gegenüberliegen. Die Ergebnisse der piezoelektrischen Messungen in dieser Arbeit könnten als

Hinweis aufgefaßt werden, daß dieser Fall öfter auftritt als bisher angenommen wurde.

Kaolinit besitzt eine triklone Elementarzelle, die nur eine Schicht umfaßt (12). Betrachtet man jedoch einen Kristall mit relativ großer Schichtanzahl so erhält man eine statistisch hexagonale Struktur, da die Schichten nicht regellos übereinander liegen, sondern statistisch gleichviele Schichten um jeweils 60° gegeneinander verdreht sind (13).

Wie bereits angedeutet, sind größere Kaoliniteinkristalle äusserst selten. Meist handelt es sich bei diesen Kristallen um Aggregate aus wesentlich kleineren Kristalliten, die unter Druck oder anderen äusseren Einflüssen zu größeren "Kristallen" zusammengewachsen sind. Sie sind dann natürlich entsprechend stark fehlgeordnet, verworfen und zerklüftet, so daß die zur Messung nötige Sauberkeit der Oberflächen praktisch nicht erzielt werden kann, auch ist ein nur einigermaßen einkristallines Verhalten nicht zu erwarten. Glücklicherweise wurden uns von der Mine Corona in Medellin (Kolumbien) einige sehr schöne Kaolinitkristalle zur Verfügung gestellt (14)

Von einigen dieser Proben, die Abb. 4 im Rohzustand zeigt, wurden senkrecht zur jeweiligen Schichtrichtung Laueaufnahmen angefertigt. Sie ergaben ganz eindeutig die geforderte sechszählige Symmetrieachse, was die statistische Verdrehung einzelner Schichten um $\pm 60^\circ$ bzw. $\pm 120^\circ$ gegeneinander beweist. Allerdings waren die einzelnen Reflexe etwas verschmiert, insbesondere für $k \neq 3n$. Daraus kann man schließen, daß die Schichten auch in diesen Kristallen im wesentlichen parallel zueinander liegen, aber zum Teil statistisch um $\frac{n}{3} b$ (n = ganze Zahl; b = b -Achse) gegeneinander verschoben sind. Eine zusätzliche leichte Wellung und Verwerfung kann nicht ausgeschlossen werden. Die Verschiebung um $\frac{n}{3} b$ ist verständlich, weil sie jeweils zu identischen Lagen der O- und OH-Ionen benachbarter Schichten führt. Spaltversuche und

Beobachtungen unter der Stereolupe zeigten die weitgehende Parallelität der Schichten über große Teile der Kristalle hin. Die Identität der Kristalle wurde mit Debye-Scherrer Aufnahmen geprüft; sie ergaben völlige Übereinstimmung mit den Pulverdiagrammen von guten Kaolinitkristallen.

4.6.2 Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate Vermiculit, Glimmer und Sprödglimmer

Die Vermiculite, Glimmer und Sprödglimmer sind ebenfalls aus zweidimensional unendlichen Silicatschichten aufgebaut. Im Gegensatz zu Kaolinit sind die einzelnen Schichten jedoch symmetrisch und tragen eine negative Überschußladung.

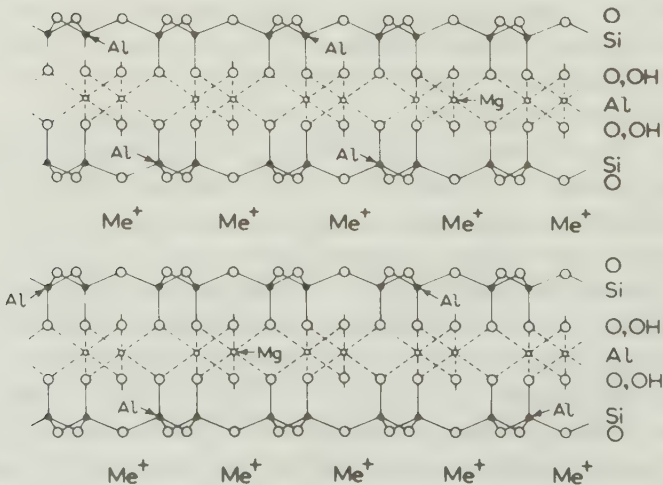


Abb.7) Struktur von Vermiculit (Glimmer)

Eine einzelne glimmerartige Silicatschicht besteht aus zwei zueinander spiegelsymmetrischen Si_2O_5 -Tetraederschichten, zwischen denen sich eine Oktaederschicht befindet. Die Sauerstoffatome an den Tetraederspitzen sind wieder gleichzeitig Teil der Oktaederschicht, die durch OH-Gruppen vervollständigt wird. In den Zentren der Oktaeder sitzen Al^{3+} Ionen. Die Schichtladung kommt dadurch zustande, daß entweder vierwertige Si-Ionen in den Tetraederzentren durch dreiwertige Al-Ionen ersetzt werden oder bzw. und die Al^{3+} -Ionen in der Oktaederschicht durch zwei- oder einwertige Metallionen ersetzt werden. Ferner können noch Protonen der OH-Gruppen der Oktaederschicht fehlen.

Die einzelnen glimmerartigen Schichtsilicate unterscheiden sich durch die Höhe der Schichtladung. Sie steigt von ca. 0,6 Elementarladungen pro Formeleinheit (FE) ($e_o/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$) beim Vermiculit über etwa 0,7 - 1,2 $e_o/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ bei den verschiedenen Glimmern bis ca. $2e_o/\text{FE}$ beim Sprödglimmer Xantophylit. Die negativen Überschußladungen werden durch zwischen die Schichten eingebaute Kationen kompensiert. Diese Zwischenschichtkationen können sich z.B. bei Vermiculit hydratisieren. Sie sind in den Wasserschichten beweglich und können deshalb gegen andere Kationen ausgetauscht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an natürlichen sowie an ausgetauschtem Vermiculit durchgeführt, wobei die natürlichen Mg-Ionen durch Ba- bzw. Ca-Ionen ersetzt wurden.

Die Bindung der einzelnen Schichten aneinander wird einmal durch die bei Kaolinit beschriebenen Effekte bewirkt. Dazu kommt jedoch infolge der unterschiedlichen Ladung der anionischen Schichten und der Zwischenschichtkationen noch eine erhebliche Coulomb'sche Anziehung, so daß der Zusammenhalt dieser Schichtsilicate wesentlich stärker sein sollte als bei den Mineralen mit ungeladenen Schichten.

Allerdings ist zu beachten, daß durch Hydratationseffekte an den Zwischenschichtkationen teilweise erhebliche Abschwächungen dieser freien Ladungen auftreten (1). Die untersuchten Glimmer bzw. glimmerähnlichen Minerale kristallisieren hexagonal, wenn man annimmt, daß sowohl die Zwischenschichtkationen als auch die Metallionen, die die Schichtladung erzeugen, statistisch gleichmäßig verteilt sind. Diese Annahme ist bei der Dicke der untersuchten Kristalle und der damit verbundenen großen Schichtanzahl sicher hinreichend erfüllt.

4.6.3 Struktur von Kalium-Niobat

Das verwendete Kaliumniobat entspricht der Summenformel $K_4Nb_6O_{17}$. Die Kristallstruktur ist noch nicht bekannt. Eine Strukturuntersuchung ist in der Arbeitsgruppe Dr. Lagaly im Gange. Der Schichtcharakter der Verbindung geht eindeutig daraus hervor, daß die K^+ -Ionen austauschbar sind und daß mit der Größe der austauschbaren Kationen nur eine einzige Gitterdimension verändert wird. Damit stimmt auch die hervorragende Spaltbarkeit senkrecht zu der in ihrer Länge variablen Gitterrichtung überein.

4.7. Vorbereitung der Proben zu den Messungen

Für die Messungen standen mit Ausnahme von $K_4Nb_6O_{17}$ nur natürliche Kristalle zur Verfügung. Sie waren in vielen Fällen etwas gewellt, wiesen durch das teilweise Abtragen von ganzen Schichtpaketen an den Oberflächen starke Dickendifferenzen auf und waren an den Rändern unregelmäßig geformt.

Da für die gewählte Meßmethode möglichst gute Planparallelität der Plättchenoberfläche sowie eine einigermaßen symmetrische Form der Plättchen Voraussetzung sind, war es nötig, die Kristalle vor den eigentlichen Untersuchungen mechanisch zu bearbeiten. Je nach Größe der vorhandenen Kristalle geschah dies auf zwei verschiedene Arten.

Von den Glimmern und Sprödglimmern standen eine Anzahl Kristallplatten mit Durchmesser von einigen Zentimetern in der Plättchenebene und einer Dicke bis zu einem Zentimeter zur Verfügung. Sie wurden durch Spalten mit einer Rasierklinge sowie Sägen mit einer feinen Säge in rechteckige Plättchen geschnitten. Die Plättchengröße schwankte zwischen ca. 1 x 2 cm und 2 x 3 cm.

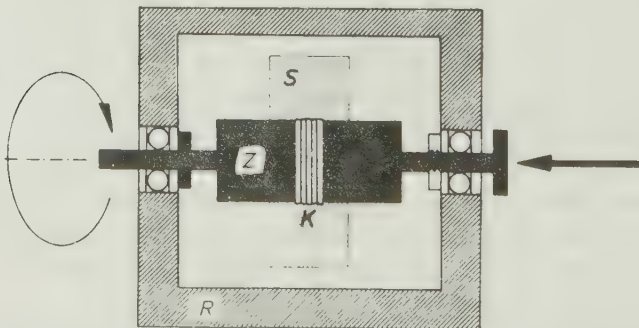
Für die Messung wäre es am günstigsten, mit möglichst dünnen Plättchen und dementsprechend hohen Eigenfrequenzen zu arbeiten, da die Intensität der vom Kristall abgestrahlten Ultraschallwelle proportional dem Quadrat ihrer Frequenz ist. Dem sind aber aus herstellungs- und meßtechnischen Gründen Grenzen gesetzt, da die Plättchen mit abnehmender Dicke immer empfindlicher und ihre Eigenschwingungen immer weniger ausgeprägt werden. Als am günstigsten erwies sich eine Plättchendicke zwischen ca. 0,3 und 0,7 mm. Die Frequenzen der dann auftretenden Eigenschwingungen lagen im Bereich zwischen ca. 2500 und 4500 kHz.

Es wurden nur solche Kristallplättchen weiterverwendet, deren Spaltflächen nur sehr geringe Rauigkeiten bzw. Vertiefungen aufwiesen. Diese Unebenheiten wurden durch leichtes Anschleifen mit Al_2O_3 -Schleifpapier der Körnung 600 beseitigt. Zu beachten war, daß einige dieser Kristalle während der Messung zu einem teilweisen Aufspalten in mehrere Schichtpakete neigten.

Von der Vermiculiten und besonders von Kaolinit waren nur kleinere, teilweise sehr unregelmäßig geformte Plättchen mit einem ungefähren Durchmesser von 0,5 - 1 cm (bei den Vermiculiten etwas mehr), sowie einer Dicke bis ca. 1 mm vorhanden.

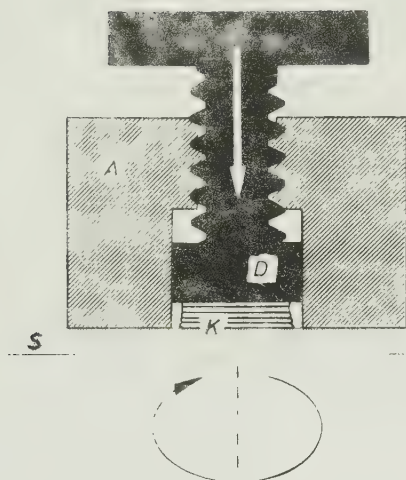
Da von Kaolinit darüberhinaus nur wenige Kristalle zur Verfügung standen, die zur Messung geeignet waren, war darauf zu achten, bei der mechanischen Bearbeitung möglichst keinen dieser Kristalle zu zerstören.

Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß besonders das Schleifen der Schmalseiten fast regelmäßig zu einem Aufspalten der Plättchen in dünne Schichten führte. Die oben genannten Kristalle wurden deshalb in der in Abb. 8a) gezeigten Einspannvorrichtung auf eine möglichst gute Kreisform geschliffen.



S = Schleifpapier; K = Kristall;
Z = Zylinderrollen; R = Rahmen

Abb.8a) Halterung zum Schleifen von kreisförmigen Kristallen (schematisch)



A = Auflagekörper; D = Druckstempel;
K = Kristall; S = Schleifpapier

Abb.8b) Schleifkörper zur Erzeugung planparalleler
Flächen (schematisch)

Die axialbewegliche, in einem Rahmen gelagerte, drehbare Zylinderrolle presste dabei den Kristall K gegen eine ebenfalls drehbare, aber axial starre Zylinderrolle. Dadurch wurde ein Abspalten der einzelnen Silicatschichten voneinander während des Schleifens weitgehend vermieden. Das Schleifen selbst geschah durch langsames Drehen der Stahlzylinder mit dem vorstehenden dazwischengepressten Kristall auf einem rotierenden Schleifteller. Da der jeweilige Kristall nur sehr wenig über die Stahlzylinder herausragen sollte, standen verschiedene Größen dieser gehärteten Zylinder zur Verfügung, so daß sie der jeweiligen Kristallgröße angepaßt werden konnten.

Beim Schleifen standen sich die beiden gegensätzlichen Forderungen nach möglichst großer Kristallfläche und möglichst symmetrischer Form der Plättchen gegenüber. Meist wurden deshalb die Kristalle nicht bis auf alle Vertiefungen in den Kristallseitenflächen abgeschliffen, sondern nur eine annähernde Kreisform angestrebt.

Die Planparallelität der Kristallflächen wurde durch die in Abb.8b) gezeigte Schleifvorrichtung erreicht. Sie besteht aus einem gehärteten Stahlkörper und einem beweglichen, ebenfalls gehärteten Druckstempel, dessen Oberfläche genau parallel zur Auflagefläche des Schleifkörpers geschliffen ist. Durch Drehen der Schleifvorrichtung mit dem eingelegten Kristall auf dem rotierenden ebenen Schleifteller lies sich eine reproduzierbare Planparallelität der Kristallflächen von weniger als $\pm 1 \mu\text{m}$ erreichen, bei einer Gesamtdicke von ca. 0,3 - 1 mm.

Mit diesem Gerät wurden auch die $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -Kristalle nachgearbeitet. Alle Kristalle wurden nach der Bearbeitung mit einer Stereolupe auf Fehlerfreiheit untersucht, wobei besonders auf Risse parallel zu den Schichten und auf die Güte der Oberflächen geachtet wurde. Die Dicken der Kristallplättchen wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen, die auf $1 \mu\text{m}$ geeicht war.

Eine Zusammenstellung aller untersuchten Kristalle gibt Tabelle 1).

Kristall	idealisierte chem. Formeln (M, l)	spez. Gewicht (Mittelwert) g/cm ³	Schichtladung $\frac{e_0}{(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}}$
Kaolinit	$\text{Al}_4 (\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}$	2,60	0
Vermiculit	$\text{Mg}_{0,33} (\text{H}_2\text{O})_x (\text{Mg, Fe})_3 (\text{OH})_2 \text{Si}_{3,34} \text{Al}_{0,66} \text{O}_{10}$	2,85	0,65
Ca-Vermiculit	$\text{Ca}_{0,33} (\text{H}_2\text{O})_x (\text{Mg, Fe})_3 (\text{OH})_2 \text{Si}_{3,34} \text{Al}_{0,66} \text{O}_{10}$	2,90	0,65
Ba-Vermiculit	$\text{Ba}_{0,33} (\text{H}_2\text{O})_x (\text{Mg, Fe})_3 (\text{OH})_2 \text{Si}_{3,34} \text{Al}_{0,66} \text{O}_{10}$	2,95	0,65
Lepidolith	$\text{KLi}_2\text{Al} (\text{F, OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	2,85	0,65
Zinnwaldit	$\text{KLiFeAl} (\text{F, OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	3,0	ca. 1
'Goeteborg-Glimmer'		2,85	ca. 1
Phlogopit	$\text{KMg}_3 (\text{F, OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	2,86	ca. 1
Muskovit	$\text{KAl}_2 (\text{OH, F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	2,83	1,2
Xantophyllit	$\text{Ca} (\text{Mg, Al})_{3-2} (\text{OH})_2 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	3,05	2
Kalium-Niobat	$\text{K}_4 \text{Nb}_6\text{O}_{17}$	3,4	ca. 2 (13)

Tab. 1) Verzeichnis aller untersuchten Substanzen

5. Ergebnisse

Es gelang in allen Fällen, die Proben zu Eigenschwingungen anzuregen. Infolge der unterschiedlichen Qualität der Kristalle, schwankte jedoch die Intensität dieser Eigenschwingungen und damit der beobachteten Interferenzen stark.

Da die Anregungsenergie relativ gering war, wurden praktisch ausschließlich Eigenschwingungen 1. Ordnung beobachtet. Resonanzen höherer Ordnung traten nur in ganz wenigen Fällen und wenn, dann mit äusserst geringer Intensität auf.

Abb.9 zeigt ein typisches Beugungsbild, wie es auf der Rückseite des halbdurchlässigen Schirmes photographiert

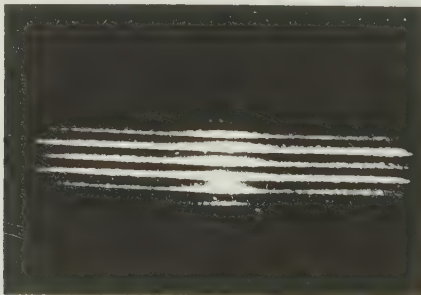


Abb.9) Beugungsbild eines schwingenden Phlogopitkristalls ($\nu=2540$ kHz) in CCl_4

werden konnte, das Zentralbild wurde teilweise ausgeblendet, da sonst die Streifen höherer Ordnungen wegen ihrer stark abnehmenden Helligkeit nur schlecht zu sehen waren.

Die auf dem Schirm abgebildeten Beugungsstreifen wurden nur bezüglich ihrer Intensität ausgewertet, d.h.

aus dem Auftreten eines Intensitätsmaximums wurde geschlossen, daß die Probe in Resonanz mit der im Quarz angeregten Schwingung ist. Die Frequenz dieser Eigenschwingung wurde mit dem in Abb.1 gezeigten parallel zum Sender liegenden, digitalen Frequenzzähler bestimmt.

Auch Kaolinit, der piezoelektrisch nicht anzuregen war, lieferte hier brauchbare Beugungsbilder. Dies deutet darauf hin, daß die in letzter Zeit wieder diskutierte Frage der "Schichtumkehr" in Makrokristallen von Kaolinit doch häufiger auftritt als bisher angenommen wurde.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Messungen für alle Kristalle aufgeführt.

Kristall	Dicke d mm	Frequenz kHz	E-Modul c_{33} $10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$
Kaolinit	0,51	2800	2,08
	0,42 ⁺	2980	1,62
	0,38 ⁺	3520	1,87
nat.Vermiculit	0,59 ⁺	3150	3,95
	0,53 ⁺	3440	3,63
Ca-Vermiculit	0,54	3460	4,37
Ba-Vermiculit	0,54 ⁺	3940	5,34
	0,45 ⁺	4430	4,69
Lepidolith	0,69 ⁺	2500	3,41
	0,48 ⁺	3485	3,19
	0,39	4210	3,07
Zinnwaldit	0,67	2880	4,43
	0,50 ⁺	3780	4,29
	0,41 ⁺	4540	4,15
'Goeteborg-Glimmer'	0,58	3235	4,18
	0,44	4350	4,40
Phlogopit	0,72	2950	5,17
	0,63	3420	5,33
Muscovit	0,69	3220	5,61
	0,52 ⁺	4150	5,25
	0,49 ⁺	4410	5,29
Xantophylit	0,75	3075	6,52
	0,64	3510	6,20
	0,56	4160	6,68
Kalium-Niobat	0,72	3540	8,80
	0,63 ⁺	4000	8,68
	0,57 ⁺	4390	8,51

Tab.2) Dicken, Eigenfrequenzen und daraus berechnete Elastizitätsmoduln der untersuchten Schichtkristalle
Bei den mit⁺ versehenen Proben handelt es sich jeweils um ein- und denselben Kristall, der bei verschiedenen Dicken untersucht wurde.

6. Fehlerbetrachtungen

Der Gesamtfehler in den aus gemessenen Eigenfrequenzen berechneten Elastizitätsmoduln c_{33} setzt sich aus verschiedenen systematischen und zufälligen Einzelfehlern zusammen.

Zu den systematischen Fehlern liefert die Unsicherheit in der Bestimmung der Resonanzfrequenz den größten Beitrag. Wegen der starken Verbreiterung der Resonanzkurven der natürlichen Schichtsilicate ist es nicht möglich, diese Frequenz genauer als auf ca. $\pm 60-80$ kHz festzulegen. Die Gründe für diese Verbreiterung sind im gestörten kristallinen Aufbau der untersuchten Substanzen, sowie in geringem Maße auch in der nicht vollkommenen Planparallelität der Kristallplättchen zu suchen. Die Plättchendicke ließ sich auf etwa $\pm 0,01$ mm genau messen, wodurch ebenfalls ein Fehler verursacht wird.

Schließlich macht man bei der Annahme einen Fehler, daß der senkrecht zur Schichtrichtung gemessene Young'sche Modul q identisch mit c_{33} ist; dies ist nur für unendlich große Platten exakt richtig. Messungen an Quarzplättchen mit einer ähnlichen Geometrie wie die untersuchten Kristalle ergaben jedoch, daß dieser Fehler nur sehr klein ist. Er wird pauschal mit 2 % angesetzt und zum Gesamtfehler addiert.

Unter Beachtung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes

$$\Delta c_{33}, \Delta \nu, \Delta d:$$

$$\Delta c_{33} = \frac{2\Delta \nu}{\nu} + \frac{2\Delta d}{d} \quad \text{Fehler der Größen } c_{33}, \nu, d.$$

erhält man damit relative Fehler in der Größenordnung von 10 %.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem synthetisch hergestellten Kaliumniobat, von dem bessere Kristalle zur Verfügung standen als von den Schichtsilicaten (Einzelheiten siehe Anhang).

Zu diesen systematischen Fehlern addieren sich die statistischen Fehler. Sie kommen hauptsächlich durch die unterschiedliche Fehlordnung und das nicht ganz gleiche spezifische Gewicht der 2 oder 3 verschiedenen Kristalle zustande, die zur Bestimmung jeweils eines c_{33} verwendet wurde. (Für die Berechnung der Elastizitätsmoduln wurde jeweils der Mittelwert der in der Literatur angegebenen spezifischen Gewichte benützt.) Temperaturschwankungen während der verschiedenen Messreihen tragen ebenfalls zum statistischen Fehler bei. Diese zufälligen Fehler werden nicht einzeln untersucht. Ihr Anteil am Gesamtfehler wird auf die übliche Art aus den statistischen Schwankungen der Einzelergebnisse ermittelt.

Es gilt für den mittleren statistischen Fehler

$$\Delta c_{33} = \sqrt{\frac{\sum \Delta c_i^2}{n(n-1)}}$$

c_i = Abweichungen der Einzelergebnisse vom Mittelwert aller Ergebnisse
 n = Anzahl der Messungen

Setzt man die Meßergebnisse in diese Gleichung ein, so erhält man je nach Kristall statistische Fehler von ca. 2 % - 6 % (Einzelheiten siehe Anhang).

Der Gesamtfehler, d.h. die Summe aller Fehler liegt demnach bei den meisten Kristallen zwischen 10 % und 15 %, steigt aber bei Kaolinit bis ca. 20 % an und erreicht bei Kaliumniobat einen niedrigsten Wert von etwa 7 %.

7. Diskussion

Ein wesentlicher Grund für die Messung von c_{33} war die Beobachtung, daß bei der Bildung von Schichteinlagerungsverbindungen die Schichten elastisch deformiert werden. Es erschien daher sinnvoll, die erhaltenen Meßwerte zunächst mit energetischen Größen der reinen Wirtsgitter zu vergleichen.

7.1. Elastizitätsmodul c_{33} und Schichtladung

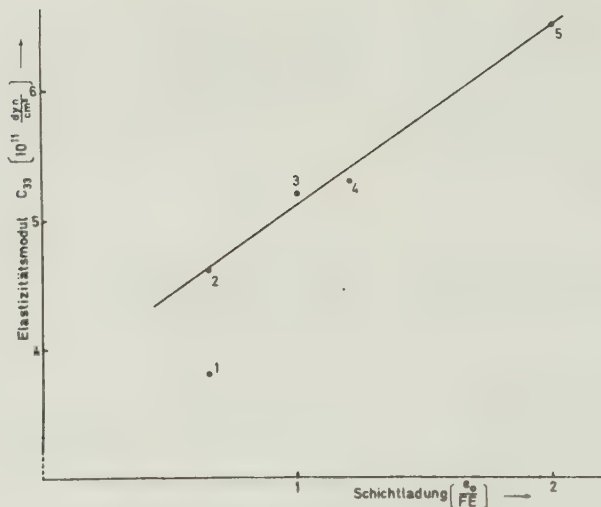
Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den glimmerartigen Schichtsilicaten. Hier tragen die Schichten selbst eine negative Überschußladung, die durch Kationen zwischen diesen Schichten kompensiert wird.

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten ist dann im wesentlichen elektrostatischer Natur. Das bedeutet, daß die Wechselwirkungsenergie, d.h. die Bindungsenergie, zwischen je zwei Schichten umso höher ist, je größer die Schichtladung ist. Es wurde daher angenommen, daß sich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Modul c_{33} senkrecht zur Schichtrichtung und der Größe der Überschußladung ergibt.

In Abb.10 sind die gemessenen Elastizitätsmoduln c_{33} gegen die aus chemischen Analysen ermittelten Schichtladungen aufgetragen.

Abgesehen vom wasserhaltigen Vermiculit liegen alle Wert auf einer Geraden. Es ergibt sich ein deutlicher Anstieg

des Elastizitätsmoduls mit steigender Schichtladung.



1 Luftfeuchter Vermiculit - 2 trockener Vermiculit (korr. Wert 1) - 3 Phlogopit - 4 Muskovit - 5 Xantophyllit

Abb. 10) Zusammenhang zwischen Schichtladung und Elastizitätsmodul senkrecht zu den Schichten für verschiedene glimmerartige Kristalle

Dies entspricht dem erwarteten Zusammenhang, wenn man annimmt, daß die elastische Verformung senkrecht zur Schichtrichtung hauptsächlich im Schichtzwischenraum und nicht in den Silicatschichten selbst auftritt.

Im Intervall zwischen einer Schichtladung Q von ca. 1-2 e_0 pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit ergibt sich daraus eine direkte Proportionalität zwischen Schichtladung und Elastizitäts-

modul senkrecht zur Schichtrichtung, die sich etwa folgendermaßen ausdrücken läßt

$$c_{33} = a + bQ$$

a repräsentiert dabei die Anziehungskräfte zwischen den Schichten, die nicht elektrostatischen Ursprungs sind.

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Schichten ist natürlich abhängig von der Größe und dem dielektrischen Zustand des Schichtzwischenraums. Die in Abb.10 aufgeführten Glimmer sind alle kristallwasserfrei und haben einen gleichen Schichtabstand von ca. $9,8\text{\AA}$.

Vermiculit in der vorliegenden kristallwasserhaltigen Form hat einen erheblich höheren Schichtabstand (ca. $14,1\text{\AA}$).

Die Zwischenschichtkationen sind durch je eine monomolekulare Wasserschicht an beiden Seiten des Schichtzwischenraums hydratisiert. Die elektrostatische Wirkung der Ladungen dieser positiven Ionen auf die Silicatschichten wird dadurch abgeschwächt. Das beeinflußt in gleicher Weise den Elastizitätsmodul. Wenn man die Werte der Glimmer und des Vermiculits vergleichen will, muß man also eine Korrektur anbringen. Die Größe dieser Korrektur läßt sich grob abschätzen aus den von G. Schön (16) berechneten elektrostatischen Wechselwirkungsenergien zwischen den Silicatschichten des Vermiculits bei verschiedenen Hydrationsstufen (Kap.7.2).

Dabei wird angenommen, daß diese Schichtenergie in erster Näherung proportional zur Anziehung zwischen den Schichten und damit zu c_{33} ist, eine Änderung der Schichtenergie also eine proportionale Änderung des Elastizitätsmoduls bewirkt.

Die an sich naheliegende Vermutung, daß luftfeuchter Vermiculit während der Messung Kristallwasser an die Kopplungsflüssigkeit abgibt und dieser Meßpunkt deshalb

fehlerhaft sein könnte, kann man ausschließen, da sich bei verschiedenen Messungen auch über längere Zeit innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert für c_{33} ergab.

Führt man die oben angedeutete Korrektur des Meßpunktes 1 durch, so ergibt sich Meßpunkt 2, der recht genau auf der durch die anderen Punkte gegebenen Geraden liegt. Die Proportionalität zwischen Schichtladung und Elastizitätsmodul senkrecht zu den Schichten gilt also für einigermaßen ähnlich gebaute Substanzen mindestens im Bereich von $\text{ca. } 0,5 - 2 \frac{e_0}{(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}}$.

Es wäre in diesem Bereich mit Hilfe der oben angeführten einfachen Gleichung möglich aus gemessenen Elastizitätsmoduln die Schichtladung der Probe zu bestimmen, wenn von anderen ähnlich gebauten Verbindungen c_{33} und die Schichtladungen bekannt sind.

Daß dieses Ergebnis mehr theoretischen Wert hat, sieht man wenn man daraus z.B. die Schichtladung von Kaliumniobat bestimmen will. Es ergibt sich ein Wert von ca. $3e_0$ pro Formeleinheit gegenüber einem tatsächlichen Wert von ca. $2e_0$ pro Formeleinheit. Der Grund dafür ist der unterschiedliche kristalline Aufbau der verglichenen Substanzen, die zu wesentlich anderen Bindungsverhältnissen zwischen und in den Schichten führen.

7.2. Elastizitätsmodul c_{33} und Bindungsenergie zwischen den Silicatschichten

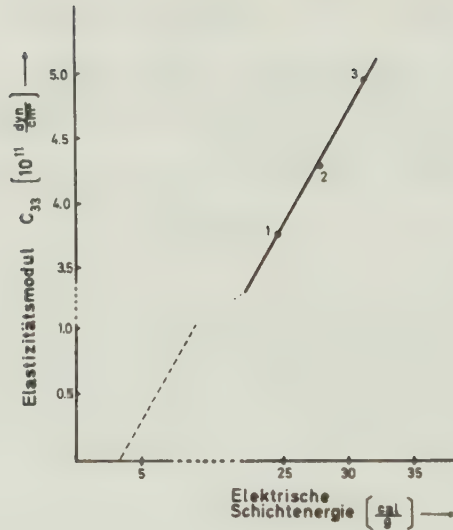
Der im vorhergehenden Kapitel genannte Zusammenhang zwischen dem Modul c_{33} und der Schichtladung kann nur

eine ziemlich grobe Näherung darstellen, da bei konstanter Schichtladung die Art der Zwischenschichtkationen recht unterschiedlich sein kann. Tatsächlich zeigt die Messung an sonst identischen Vermiculiten mit Mg-, Ca- und Ba-Ionen als Zwischenschichtkationen trotz gleicher Schichtladung und praktisch gleichem Schichtabstand (14,41; 14,73; 14,50 Å) relativ große Unterschiede im Elastizitätsmodul.

Es ist daher naheliegend, als Vergleichswert nicht die Schichtladung, sondern die Wechselwirkungsenergie zwischen den Schichten zu wählen.

Für die folgende Diskussion wird die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Silicatschichten mit Hilfe der von A. Weiß und G. Schön angegebenen Ladungsverteilung berechnet (16). Dieses Modell geht davon aus, daß die durch die Substitution von einem Silicium- gegen ein Aluminiumion bewirkte negative Überschußladung zu je 1/3 auf die dem Schichtzwischenraum zugewandten Sauerstoffionen des Al O_4 -Tetraeders verteilt ist. Trägt man die gemessenen Moduln von Mg-, Ba- und Ca-Vermiculit gegen die so berechneten Wechselwirkungsenergien auf, die ja praktisch gleich den Bindungsenergien dieser Verbindungen sind, so liegen die Punkte sehr genau auf einer Geraden (Abb.11).

Das bedeutet, daß bei den Vermiculiten der Modul c_{33} proportional zur elektrostatischen Schichtenergie ist. Daß die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung geht, ist wieder darauf zurückzuführen, daß auch nicht elektrostatische Bindungskräfte wirksam sind und, daß das oben genannte Modell für sehr kleine Schichtladungen nicht mehr anwendbar ist.



1 Mg-, 2 Ca-, 3 Ba-Vermiculit

Abb.11) Zusammenhang zwischen elektrostatischer Schichtenergie und Elastizitätsmodul c_{33} für Vermiculit mit verschiedenen Zwischenschichtkationen

7.2.1 Bestimmung von Bindungsenergien mit Hilfe des Moduls c_{33}

Bei der Messung des Elastizitätsmoduls c_{33} bestimmt man praktisch die Steigung der Potential-Kurve, die die Bindungsstärke zwischen den Schichten im Kristall definiert, es gilt nämlich für die elastische Verformungsenergie

$$(1) E_{\text{pot}} = 1/2 c x^2$$

x: Auslenkung, c: "Federkonstante" = Elastizitätsmodul

$$\text{und } (2) K = \frac{d E_{\text{pot}}}{dx} \quad \text{d.h. } (3) K = c \cdot x$$

Mit Hilfe des gemessenen Elastizitätsmoduls c läßt sich also für eine Auslenkung x die dafür aufzuwendende Kraft bestimmen, die identisch ist mit der Steigung der entsprechenden Potentialkurve (Gleichung 2). Dies gilt jedoch nur im Elastizitätsbereich in dem sich die Potentialkurve ausreichend genau durch eine Parabel approximieren läßt, d.h. solange das Hooke'sche Gesetz gilt (Gleichung 3).

Die Proportionalität zwischen Bindungsenergie und Elastizitätsmodul bedeutet, daß man bei gleich oder sehr ähnlich aufgebauten Substanzen aus der Steigung der Potentialkurve einigermaßen genau auf die relative Größe der zugehörigen Bindungsenergie schließen kann (17). Dies ist auch naheliegend, da unter diesen Umständen ähnliche Bindungsmechanismen auftreten, deren Bindungskräfte etwa den gleichen Abstandsgesetzen gehorchen. Bei kleinerem Elastizitätsmodul, d.h. bei flacherem Herauslaufen der Kurve aus dem Potentialminimum wird dann auch schon bei einer niedrigeren Energie der Schichtabstand erreicht, bei dem die Schichten "getrennt" sind. Tabelle 3 zeigt die nach diesem Modell berechneten Näherungswerte der Bindungsenergien einiger Glimmer.

Beispiel für die Berechnung der Bindungsenergie E_B von Muskovit:

$$\frac{c_{33} \text{ (Muskovit)}}{c_{33} \text{ (Vermiculit)}} = \frac{E_B \text{ (Muskovit)}}{E_B \text{ (Vermiculit)}} = \frac{5,4}{4,6} \approx 1,2$$

Zur Normierung der Werte diente dabei die bekannte Bin-

dungsenergie von natürlichem Vermiculit, die mit 30 cal/g für trockenen Vermiculit ($d = 9,8\text{\AA}$) angenommen wurde.

Substanz	Bindungsenergie
Lepidolith	25 cal/g
Muskovit	36 cal/g
Xantophylit	50 cal/g

Tab.3) Aus den Moduln c_{33} berechnete Bindungsenergien einiger Glimmer

Man kann nun diese Überlegungen noch einen Schritt weiter führen zu den Mineralien mit ungeladenen Schichten z.B. Kaolinit. Auch hier besteht selbstverständlich ein Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul senkrecht zur Schichtrichtung und der Bindungsenergie. Da jedoch keine Werte von gleich gebauten Substanzen bekannt sind, ist es nicht möglich aus den gemessenen Elastizitätsmodul c_{33} direkt auf den Absolutwert der Bindungsenergie von Kaolinitischen zu schließen. Nimmt man allerdings an, daß Vermiculit und Kaolinit ähnlich genug aufgebaut sind, um vergleichbare Ergebnisse zu liefern, so erhält man für Kaolinit mit

$$c_{33} = 1,9 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

eine Bindungsenergie von ca. 7 Kcal/Mol, wobei für Vermiculit wieder Werte

$$c_{33} = 4,6 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

und Bindungsenergie = 30 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ angenommen wurden.

Es wird nochmals betont, daß es sich bei diesem Wert für die Bindungsenergie des Kaolinit schon vom Modell her, das der Berechnung zugrunde liegt nur um eine grobe Näherung handeln kann.

In Abb.13b) ist zum Vergleich eine Stufenversetzung schematisch dargestellt.

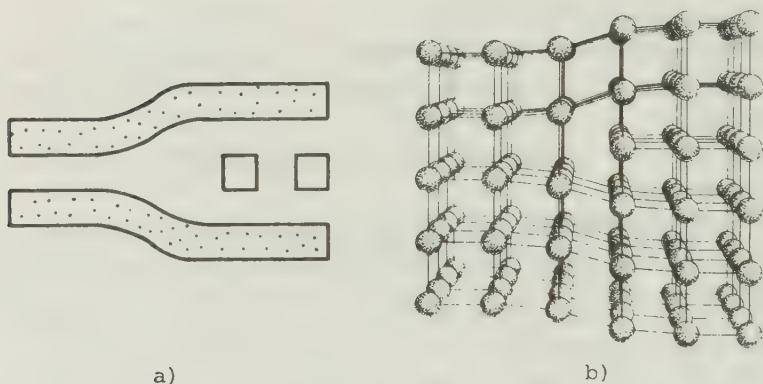


Abb.13) a) Schematische Darstellung eines anreagierten Schichtkristalls
b) Schematische Darstellung einer Stufenversetzung nach Kittel (18)

Eine Versetzung ist ein eindimensionaler Kristallfehler. Er entsteht formal durch die Einschlebung einer zusätzlichen Halbebene aus Gitterbausteinen wie in Abb.13b) gezeigt ist. In der Umgebung der Begrenzung dieser Halbebene, der Versetzungslinie, wird das Gitter elastisch deformiert. Infolge der leichten Verschiebbarkeit dieser Gitterstörung sind Versetzungen weitgehend für das plastische Verhalten von Festkörpern verantwortlich.

Eine Versetzung wird charakterisiert

1. durch die Richtung der Versetzungslinie
2. durch den sog. Burgersvektor $\vec{b}$, der grob gesagt angibt wie weit ein Atom in der Umgebung der Versetzungslinie aus seiner Position im ungestörten Kristall durch die Versetzung verschoben wurde. Das dadurch verursachte Verzerrungsfeld der Versetzung reicht über viele Atomab-

stände und endet an der Kristalloberfläche oder an anderen Versetzungen.

Die Energie, die eine Versetzung enthält, läßt sich durch Integration über dieses Verzerrungsfeld berechnen.

In einem isotropen Kristall ergeben sich Energien bis ca. 40 Kcal pro Mol Atome auf der Versetzungslinie (19).

Diese Energie liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergien für viele Einlagerungsreaktionen. Der Vergleich eines anreagierten Schichtkristalls mit einer Stufenversetzung in Abb.13 läßt deutlich eine formale Analogie erkennen. Es sollte daher möglich sein, die Intercalationsreaktion im Schichtengitter mit dem Bild von Stufenversetzungen zu beschreiben. Die eingelagerte Schicht der Gastkomponente könnte mit der zusätzlichen Halbebene der Stufenversetzung verglichen werden. Dementsprechend sollten auch die elastischen Verformungen der Gitterebenen im Bereich der Versetzung und der Schichten des Wirtsgitters an der Reaktionsfront vergleichbar sein. Diese Analogie Versetzung - Reaktionsfront gilt natürlich nur für den statischen Fall, d.h. man kann nur die Momentaufnahmen einer Einlagerungsreaktion mit einer ruhenden Versetzung vergleichen. Das Fortschreiten der Reaktion bzw. Wandern der Versetzung läuft gänzlich verschieden ab.

Im statischen Fall kann man jedoch annehmen, daß die hohe Energie des Übergangszustandes bei der Einlagerungsreaktion im wesentlichen in den elastisch verformten Schichten liegt. In diesem Fall sollte die Aktivierungsenergie der Intercalationsreaktion mit der Energie zur Erzeugung einer Stufenversetzung ähnlicher Dimensionen vergleichbar sein. Es müßte daher auch möglich sein, unter Berücksichtigung der entsprechenden Moduln aus der Reichweite der elastischen Verformungen die Aktivierungsenergie abzuschätzen. Daß bei einer Versetzung die "eingeschobene" Halbebene aus den gleichen Molekeln be-

steht wie der umgebende Kristall, während bei einer Einlagerung Wirtsgitter und Gastkomponente verschieden sind, sollte keine große Rolle spielen, da bei einem Vergleich der zur Erzeugung nötigen Energien im wesentlichen nur die Teile des Schichtkristalls betrachtet werden, die noch keine Gastkomponente enthalten.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtkristalle sind alle stark anisotrop. Die Bindungsenergien in Schichtrichtung sind im allgemeinen erheblich größer als senkrecht zu den Schichten. Hinzu kommt bei Kaolinit noch die starke Polarität der unsymmetrischen Schichten. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, die an isotropen Kristallen durchgeführten Rechnungen, für die an elastischen Konstanten nur der entsprechende Schermodul und die Poisson'sche Querkontraktionszahl nötig sind, direkt auf diese Schichtkristalle zu übertragen.

7.3.1 Elastische Verformungsenergie in einen anisotropischen Schichtkristall

Die anisotrope Elastizitätstheorie von Versetzungen wurde in jüngster Zeit in einer Monographie von Steeds umfassend behandelt (20). Mit Hilfe der dort entwickelten Rechnungen und Formeln ist es möglich, die Versetzungsenergien auch in komplizierter gebauten Kristallen zu berechnen.

Für die zur Erzeugung einer Versetzung notwendige Energie ergibt sich allgemein:

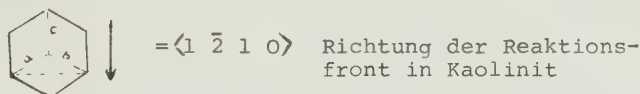
$$E = \frac{K_{ij} b_i b_j}{4\pi} \cdot \ln \frac{R}{R_0} \quad (1) \quad (\text{Summation über gleichen Indices})$$

E: Energie pro Längeneinheit der Versetzung

K_{ij} : Energiefaktor (Anisotropiefaktor) (i, j = 1, 2, 3)

b_i, b_j : Komponenten des Burgersvektor der Versetzung "

Um diese Beziehung zahlenmäßig auswerten zu können, werden im folgenden Daten des DMSO-Kaolinitis verwendet. Für die Berechnung der elastischen Energie der Einlagerung wird angenommen, daß die Reaktionsfront der Einlagerung einer Versetzungslinie entspricht. Die Reaktionsfront (= Versetzungsrichtung) verläuft in Schichtrichtung und zwar parallel zu einer 6-Eck-Seite des Kaoliniteinkristalles: z.B. $\langle 1 \bar{2} 1 0 \rangle$



Die Richtung der Aufweitung (= Burgersvektor $\vec{b}$) steht senkrecht zur Schichtebene ($\langle \vec{b} \rangle = \langle 0001 \rangle$).

Unter diesen Voraussetzungen und der für Kaolinit angenommenen hexagonalen Pseudosymmetrie existiert nur

$$K_{33} = K_3 \text{ und } \vec{b} = b_3.$$

Nach Steeds gilt im Fall von hexagonaler Symmetrie und obiger Orientierung der Versetzung

$$K_3 = \frac{c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}}}{\sqrt{\frac{c_{11}}{c_{33}} \left[2 \sqrt{\frac{c_{11}}{c_{33}}} - \frac{c_{13}^2 - 2c_{13}c_{44} - c_{11}c_{33}}{2c_{33}c_{44}} \right]}}$$

Bei der Einlagerung von DMSO in Kaolinit beträgt die Schichtaufweitung in c-Richtung ca. $4\text{\AA}$, d.h.

$$\vec{b} = 4 \cdot \langle 0001 \rangle \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Zur Errechnung von K_3 ist die Kenntnis der Moduln c_{11} , c_{13} , c_{33} und c_{44} notwendig. Wegen der schlechten Beschaffenheit der Kristalle konnte nur der Wert c_{33} direkt gemessen werden; alle anderen Werte mußten geschätzt werden. Für diese Schätzung wurde davon ausgegangen, daß

der Charakter der Si-O-Si Bindung und der Al-O-Si-Bindung innerhalb einer Schicht bei allen Schichtsilicaten annähernd gleich ist. Deshalb sollten auch die Moduln c_{qr} mit q und r-Werten, die Richtungen parallel zu den Silicatschichten angeben, für alle Silicatschichten ähnlich sein. An Stelle der nicht meßbaren Werte c_{11} , c_{13} und c_{44} wurden daher entsprechende Daten für Muskovit, Phlogopit und Biotit (21) angenommen. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Modul	Muskovit, Phlogopit, Biotit $10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$			Kaolinit $10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$
c_{11}	17,8;	17,9;	17,8	18
c_{13}	1,45;	2,58;	1,52	1,4 - 2,6
c_{33}	5,49;	5,17;	5,10	1,8 gemessen
c_{44}	1,22;	0,56;	0,65	0,5 - 1,3

Tab.4) Elastizitätsmoduln von Muskovit, Phlogopit und Biotit und für die Berechnung von K_3 benützte Werte für Kaolinit

Mit diesen Werten ergeben sich für K_3 Werte von etwa $0,9 - 1,1 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$.

K_3 und $\vec{b}$, eingesetzt in (1), ergibt demnach für die Energie pro cm einer Versetzung:

$$E = \frac{10^{11} \cdot 16 \cdot 10^{-16}}{4} \cdot \ln \frac{R}{R_0}$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot \ln \frac{R}{R_0} \text{ erg}$$

Die einzusetzenden Zahlenwerte für die Größen R (=Reichweite der elastischen Verformung) und R_0 sind problema-

tisch. Die Größe R_0 wurde wegen der Integrierbarkeit der Gleichung für die Versetzungsenergie eingeführt. Sie schneidet den innersten Versetzungskern heraus und liegt in der Größenordnung des Burgersvektors (18). Diese Vereinfachung verfälscht die Energiewerte im allgemeinen in einer Größenordnung von etwa 10 %. Die Reichweite R der elastischen Verformung wird gewöhnlich über die Versetzungsdichte $\alpha \frac{1}{\text{cm}^2}$ ermittelt. Man setzt in erster Näherung:

$$R = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \quad (\text{cm}).$$

Die als Versetzung aufgefaßte Reaktionsfront bei einer Schichtverbindung betrifft nur den äusseren Kristallrand. Bei einer analogen Betrachtung sollte daher R dem Plättchendurchmesser der Wirtskristalle proportional sein. Eine solche Näherung ist jedoch bei großen Kristallen nicht gerechtfertigt, weil die Reichweite nicht über senkrecht zur Reaktionsfront verlaufenden Kristallstörungen innerhalb einer Schicht hinausgeht.

Zur Abschätzung von R wurde deshalb ein anderer Weg gewählt. Aus kinetischen Untersuchungen der Intercalationsreaktionen ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Plättchendurchmesser über ein Maximum geht und daß die Reaktionsfront bei größeren Kristallen über den ganzen Umfang hinweg einsetzt, bei sehr kleinen Teilchen jedoch nur von einer Seite her (Abb.14).

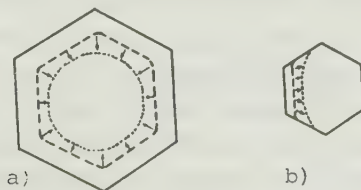


Abb.14) Reaktionsfront von Intercalationsreaktionen
a) an großen ($d > \text{ca. } 1 \mu\text{m}$)
b) an kleinen Kaolinitkristallen ($d < 0,2-0,8 \mu\text{m}$)

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei etwa $3-6 \mu\text{m}$ Teilchendurchmesser. Der einseitige Reaktionsmechanismus geht zwischen $0,2$ und $0,8 \mu\text{m}$ Durchmesser in den Ringmechanismus über. Es erscheint deshalb sinnvoll für R diese Dimensionen einzusetzen. Der mittlere Durchmesser einer Elementarzelle Kaolinit beträgt ca. $\frac{5+9}{2} \text{ \AA} = 7 \text{ \AA}$.

Mit $R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ergibt sich dann

$$E = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot \ln \frac{3 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-8}} = 11,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}} \triangleq 2,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cal}}{\text{cm}} \\ \triangleq 110 \text{ Kcal/Mol.}$$

Mit $R = 1,5 \mu\text{m}$ erhält man entsprechend:

$$E = 105 \text{ Kcal/Mol.}$$

Wählt man für R die Länge bei dem der Übergang vom einseitigen zum ringförmigen Reaktionstyp geschieht, ergeben sich folgende Werte

$$R = 0,1 \mu\text{m:}$$

$$E = 65 \text{ Kcal/Mol}$$

$$R = 0,4 \mu\text{m:}$$

$$E = 90 \text{ Kcal/Mol}$$

Ausgangspunkt für diese Überlegungen war das in Abb.12 dargestellte Zweischichtenmodell, bei dem beide Schichten in gleicher Weise elastisch verformt wurden. Tatsächlich bestehen aber die Kaoliniteinkristalle, an denen die Einlagerungsversuche durchgeführt wurden, meist aus mehreren Schichten. Nach neueren Untersuchungen von Trunz (22) umfaßt der kohärent streuende Bereich eines Kaolinitteilchens ca. 5-20 Schichten. Berücksichtigt man, daß bei jedem Teilchen eine der Randschichten nicht elastisch verformt werden muß, so ergibt sich daraus eine um 20% - 5% kleinere Aktivierungsenergie als oben berechnet.

Die so abgeschätzten Energien liegen in einer vernünftigen Größenordnung. Die eingangs gemachte Annahme, daß die elastische Verformung für den Ablauf einer Intercalationsreaktion wesentlich ist, erscheint auch unter diesem Gesichtspunkt gerechtfertigt.

Ein Mol Elementarzellen Kaolinit mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ wiegt etwa 516 g. Wenn man annimmt, daß diese 516 g Kaolinit aus sechseckigen Teilchen mit jeweils zwei Schichten und einem Radius von $0,1\mu\text{m}$ bestehen, so ergibt dies einen Gesamtumfang aller Teilchen pro Mol von ca. $5 \cdot 10^{14}$ cm. Bei der oben angenommenen mittleren Länge der Elementarzelle von ca. $7\text{\AA}$ folgt daraus, daß bei Beginn der Reaktion ca. $7 \cdot 10^{21}$ Elementarzellen, die den Teilchenrand bilden, aktiviert werden müssen.

Für den Fall, daß die obige Menge Kaolinit aus Teilchen mit einem Radius von $10\mu\text{m}$ besteht, ergibt sich, daß nur etwa $7 \cdot 10^{19}$ Elementarzellen angeregt werden müssen. Das bedeutet, daß bei der Reaktion eines Mols Elementarzellen, das aus großen Teilchen besteht, weniger elastische Verformungsenergie nötig ist, als für ein Mol mit kleinen Teilchen. Dies erklärt das ungewöhnliche experimentelle Ergebnis, daß große Teilchen rascher reagieren als kleine, und daß die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für kleinere Teilchen größer ist. Die quantitative Übereinstimmung hinsichtlich des Teilchengrößeneffekts ist allerdings nicht gut. Dies ist auch verständlich, weil die elastische Verformung nicht auf die Randschicht von nur ca. $7\text{\AA}$ Tiefe beschränkt bleiben kann, also mehr Elementarzellen erfaßt werden müßten. Da keine direkten Hinweise auf die zu berücksichtigende Tiefe vorliegen, bliebe eine bessere Anpassung mehr oder weniger willkürlich.

8. Anhang

1. Statistische Fehler der Meßergebnisse:

Substanz	Meßwerte	Mittelwert	Δc_1^2	Δc_{33}	$\frac{\Delta c_{33}}{c_{33}}$
Kaolinit	2,08 1,62 1,87	1,86	0,03 0,06 0,0001	0,12	6,5%
Vermi- culit	3,95 3,63	3,79	0,16 0,16		4%
Ca-Vermi- culit	siehe Ba-Vermiculit				
Ba-Vermi- culit	5,34 4,69	5,01			6%
Lepidolith	3,41 3,19 3,07	3,22	0,04 0,09 0,02	0,16	5%
Zinn- waldit	4,43 4,29 4,15	4,29	0,02 0 0,02	0,09	2%
Goete- borg-Cl.	4,18 4,40	4,29		0,11	3%
Phlogopit	5,17 5,33	5,25		0,08	2%
Muscovit	5,61 5,25 5,29	5,38	0,053 0,017 0,008	0,12	2%
Xanto- phylit	6,52 6,20 6,68	6,47	0,003 0,073 0,044	0,14	2,5%
Kalium- Niobat	8,80 8,68 8,51	8,66	0,02 0,0004 0,022	0,09	1,5%

2. Systematische Fehler der Meßergebnisse:

Meßfehler der Dicke d bei allen Kristallen $\pm 1 \mu\text{m}$.

Substanz	Relativer Fehler der Dickenmessung (grosses $\rightarrow$ kleines d)	Relativer Fehler der Frequenzmessung
Kaolinit	2%; 2,5%; 3%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 4%; 3,5%; 3%
Vermi- culit	2%; 2%;	bei $\Delta\nu = 90 \text{ kHz}$ 3,5%; 3%
Ca-Vermi- culit	2%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 3%
Ba-Vermi- culit	2%; 2,5%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 2,5%, 2,5%
Lepidolith	1,5%; 2%; 3%	bei $\Delta\nu = 90 \text{ kHz}$ 4%; 3%; 2,5%
Goeteborg- Glimmer	2%; 2,5%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 3%; 2,5%
Zinn- waldit	1,5%; 2%; 2,5%	bei $\Delta\nu = 80 \text{ kHz}$ 3%; 2,5%; 1,5%
Phlogopit	1,5%; 2%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 3,5%; 3%
Muscovit	1,5%; 2%; 2%	bei $\Delta\nu = 100 \text{ kHz}$ 3%; 2,5%; 2,5%
Xanto- phylit	1,5%; 1,5%; 2%	bei $\Delta\nu = 90 \text{ kHz}$ 3%; 2,5%; 2%
Kalium- Niobat	1,5%; 1,5%	bei $\Delta\nu = 20 \text{ kHz}$ 0,6%; 0,5%

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergeben sich daraus systematische Fehler für die einzelnen Substanzen:

Kaolinit 12%; Vermiculit 10%; Ca-Vermiculit 10%;
Ba-Vermiculit 10%; Lepidolith 11%; Goeteborg-Glimmer 10%;
Zinnwaldit 9%; Phlogopit 10%; Muscovit 9%; Xantophylit 8%;
Kalium-Niobat 4,5%.

3. Gesamtfehler:

Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Summe der systematischen und zufälligen Fehler, sowie dem zu 2% geschätzten Fehler, den man macht, da c_{33} nicht exakt gleich dem gemessenen Modul ist. 33

Man erhält dann folgende Gesamtfehler bei der Bestimmung von c_{33} :

Kaolinit 20,5%; Vermiculit 16%; Ca-Vermiculit 18%; Ba-Vermiculit 18%; Lepidolith 18%; Goeteborg-Glimmer 15%; Phlogopit 14%; Muscovit 13%; Xantophylit 12,5%; Kalium-Niobat 7%.

4. Berechnung des Energiefaktors K_3 für maximale und minimale Werte von c_{qr} .

a) Maximalwerte

$$c_{11} = 18 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad c_{13} = 2,6 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad c_{33} = 1,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

$$c_{44} = 1,3 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

daraus folgt:

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{(18 - \frac{2,6^2}{1,8}) \cdot 10^{11}}{\sqrt{\frac{18}{1,8} [2 \sqrt{\frac{18}{1,8}} - \frac{2,6^2 - 2 \cdot 2,6 \cdot 1,3 - 1,8 \cdot 1,3}{1,8 \cdot 1,3}]}} \\ &= \frac{18 - 3,8}{\sqrt{10 [3,2 \cdot 2 + \frac{6,8 - 6,8 - 1,8}{2 \cdot 1,3}]}} \\ &= \frac{14,2}{20,7} \\ &= \underline{\underline{0,98 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}}} \end{aligned}$$

b) Minimalwerte

$$c_{11} = 18 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad c_{13} = 1,4 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad c_{33} = 1,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

$$c_{44} = 0,5 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{(18 - \frac{1,4^2}{1,8}) 10^{11}}{\sqrt{\frac{18}{18} \left[2 \sqrt{\frac{18}{18}} - \frac{1,4^2 - 2 \cdot 1,4 \cdot 0,5 - 1,8 \cdot 1,8}{2 \cdot 1,8 \cdot 0,5}} \right]}} \\ &= \frac{17 \cdot 10^{11}}{\sqrt{10 \left[2 \cdot 32 - \frac{2 - 1,4 - 324}{1,8} \right]}} \\ &= \frac{17 \cdot 10^{11}}{15,6} \\ &= \underline{\underline{10,9 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}}} \end{aligned}$$

Lebenslauf

Am 5. August 1940 wurde ich als Sohn des Schlossermeisters Josef Wimmer und seiner Ehefrau Therese, geb. Treischl, in München geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule besuchte ich ab 1950 die Klenze Oberrealschule in München, wo ich 1959 die Reifeprüfung ablegte. Im Herbst dieses Jahres begann ich an der Ludwig-Maximilian-Universität in München das Physik Studium. Im Sommer 1962 legte ich hier die Diplom-Vorprüfung ab. Danach fertigte ich am damaligen 1. Physikalischen Institut der Universität München eine Diplomarbeit "Über die Dicke der Schicht, die bei Elektronenstoßanregung zur Intensität der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung beiträgt" und legte im Sommer 1968 die Diplom-Hauptprüfung ab.

Im Frühjahr 1969 erhielt ich von Prof. Dr. Armin Weiss das Thema der vorliegenden Dissertation zur Bearbeitung. Nach dem Tod meines Vaters im Sommer 1970 übernahm ich neben meiner Arbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität München die Leitung der Firma meines verstorbenen Vaters.

